

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representation of
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-076765

(43)Date of publication of application : 02.04.1991

(51)Int.Cl.

C09D 5/08

(21)Application number : 01-214530

(71)Applicant : SHOWA HIGHPOLYMER CO LTD

(22)Date of filing : 21.08.1989

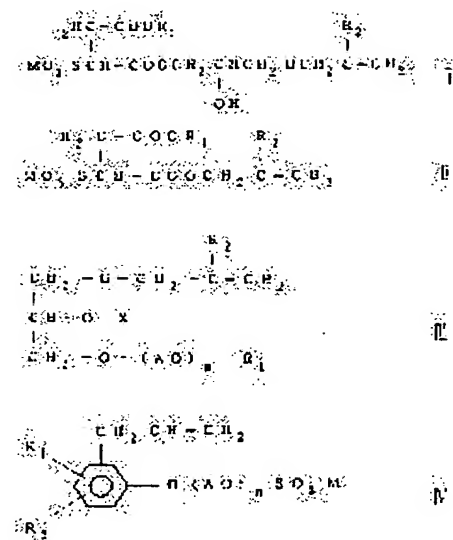
(72)Inventor : ITOU AKIYOSHI
TOMIJIMA KAZUNORI
NISHIIKE HARUKI
TSUKIYAMA FUMITOSHI

(54) WATER-DISPERSIBLE RESIN COMPOSITION FOR RUST-PREVENTIVE PAINT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title composition improved in gloss, water resistance, salt-water spray resistance, anti-sagging properties, etc., by the emulsion polymerization of an alkyl (meth)acrylate monomer containing an unsaturated carboxylic acid in the presence of reactive emulsifying agents.

CONSTITUTION: An alkyl (meth)acrylate monomer containing 0.1-10wt.% unsaturated carboxylic acid (e.g. acrylic acid) is subjected to emulsion polymerization in the presence of 0.3-3.0wt.% reactive emulsifying agents comprising a compound of formula I, II or III (wherein R₁ is a hydrocarbon group which may have substituents; R₂ is H or methyl; M is Na or NH₄; A is 2-4C alkylene; m is 0 to 100; X is H or a nonionic or anionic hydrophilic group) and a compound of formula IV [wherein R₁ is 4-18C alkyl, aralkyl or alkenyl; R₂ is H or R₁; A is 2-4C (substituted) alkylene; n is 2 to 200; M is an alkali metal atom, NH₄ or an alkanolamine residue] and 0.1-1.0wt.% polymerization initiator (e.g. azobisisobutyronitrile) to give the title composition having a glass transition temperature (by the weight fraction method) of 20° C or higher; a mean particle diameter of 200µm or smaller, and a solid content of 40-60wt.%.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-76765

⑤ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)4月2日

C 09 D 5/08

PQA

7038-4J

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑭ 発明の名称 防錆塗料用水分散性樹脂組成物

⑮ 特 願 平1-214530

⑯ 出 願 平1(1989)8月21日

⑰ 発 明 者 伊 藤 日 良 兵庫県龍野市龍野町日山16
 ⑰ 発 明 者 富 島 和 憲 兵庫県龍野市龍野町日山16
 ⑰ 発 明 者 西 池 春 樹 兵庫県龍野市龍野町中村199-85
 ⑰ 発 明 者 築 山 文 俊 兵庫県姫路市梅ヶ谷町6-27
 ⑱ 出 願 人 昭和高分子株式会社 東京都千代田区神田錦町3丁目20番地
 ⑲ 代 理 人 弁理士 矢 口 平

明 細 書

1. 発明の名称

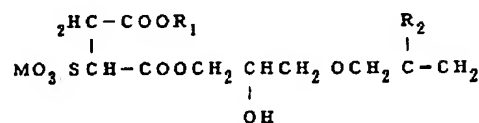
防錆塗料用水分散性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1. 不飽和カルボン酸を0.1~10重量%含む(メタ)アクリル酸アルキルエステル系モノマーを、反応性乳化剤の存在下に乳化重合して得られる(メタ)アクリル酸アルキルエステル系共重合体の水分散性樹脂組成物からなり、前記共重合体のガラス転移温度が重量分率法で計算して20℃以上であり、且つ前記水分散性樹脂の平均粒子径が200nm以下であることを特徴とする防錆塗料用水分散性樹脂組成物。

2. 反応性乳化剤として下記の一般式1~4で表わされる乳化剤の少くとも1種を用いることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の防錆塗料用水分散性樹脂組成物。

(1) 一般式 1

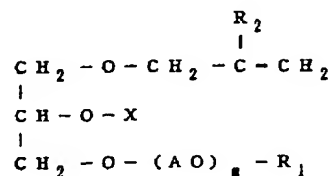


(但し、R₁は置換基を有していてもよい炭化水素基を、R₂は水素またはメチル基を、MはNaまたはNH₄を示す、以下同じ。)

(2) 一般式 2



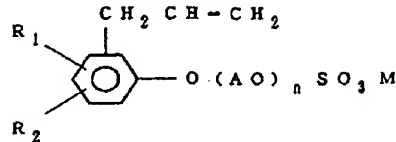
(3) 一般式 3



(但し、Aは炭素数2~4のアルキレン基であり、

mは0~100の数であり、Xは水素、またはノニオンまたはアニオン系の親水基である。)

(4) 一般式 4



(但し、 R_1 は炭素数4~18のアルキル基、アルケニル基、もしくはアラルキル基、 R_2 は水素または炭素数4~18のアルキル基、アルケニル基、もしくはアラルキル基、Aは炭素数2~4のアルキレン基、もしくは置換アルキレン基、nは2~200の整数であり、Mはアルカリ金属原子、 NH_4 、アルカノールアミン残基である。)

3. 発明の詳細な説明

(1) 産業上の利用分野

本発明は、建物の内外装用金属、自動車シャーシ等金属構造物の表面被覆のための防錆塗

料でも満足できるものではなかった。

(4) 課題を解決するための手段

本発明者らは、かかる情勢に鑑み、鋭意研究を重ねた結果、粒子径がきわめて小さくしかもエマルジョン粒子に乳化剤がグラフト等の共有結合により強く結合している：(メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体水分散性樹脂エマルジョンが前記の問題点の解決に有効であることを見出し本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は

不飽和カルボン酸を0.1~10重量%含む(メタ)アクリル酸アルキルエステル系モノマーを、反応性乳化剤の存在下に乳化重合して得られる(メタ)アクリル酸アルキルエステル系共重合体の水分散性樹脂組成物からなり、前記共重合体のガラス転移温度が重量分率法で計算して20℃以上であり、且つ前記水分散性樹脂の平均粒子径が200nm以下であることを特徴とする防錆塗料用水分散性樹脂組成物である。

以下、本発明を更に詳細に説明する。

料用ベヒクルに用いられる水分散性樹脂組成物に関するものである。

(2) 従来の技術

従来、防錆塗料用ベヒクルとしては各種防錆剤と着色剤とを溶剤型樹脂で分散した溶剤型塗料が、一般に用いられてきた。しかし、溶剤型のは火災や爆発の危険性、毒性を有するため労働安全衛生上、健康上、公害上等数多くの問題点がある。

これらの問題点を解決するためセメントモルタルを用いる方法も考案されているが、美麗な外観を与えにくく、かつ重量が増して、これを用いる防錆塗料の用途はきわめて限定されたものである。

(8) 発明が解決しようとする課題

かかる情勢から、水系防錆塗料への期待は大きく、この用途への各種水溶液樹脂や合成樹脂エマルジョンが紹介されているが、水溶液樹脂をベヒクルとする塗料はタレを生じやすくまた耐水性に劣るという欠点を有し、他方合成樹脂エマルジョンをベヒクルとする塗料は光沢が低いため美観性に劣り、また金属素材への密着性、防錆性の

本発明で使用される(メタ)アクリル酸アルキルエステル系モノマーとしてはアクリル酸又はメタクリル酸の $C_1 \sim C_{12}$ アルキルエステル、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸デシル、アクリル酸ドデシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、ポリエチレングリコールモノメタクリレートなどであり、これらの一種またはそれ以上を使用することができる。

また、不飽和カルボン酸の例としては一価または二価以上のカルボン酸を含むものであり、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸などである。

不飽和カルボン酸の使用量としてはモノマー

100重量部中0.1重量%以上10重量%以下、好ましくは1.0重量%以上8重量%以下である。

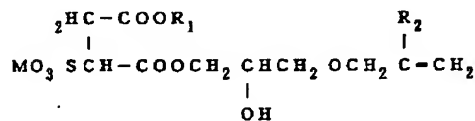
不飽和カルボン酸量が0.1重量%未満の場合、金属素材に対する密着性が低下し、逆に不飽和カルボン酸量が10重量%を超えて多いと耐水性が著るしく低下する傾向を示す。もちろん(メタ)アクリル酸アルキルエステル系モノマーと共重合可能なモノマー類、例えばスチレン、アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、α-メチルスチレン、アクリロニトリル、塩化ビニリデン等も使用が可能である。

本発明のガラス転移温度(T_g)は、共重合体を構成するそれぞれの成分のガラス転移温度より次式によって求めることができる。

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_A}{T_{gA}} + \frac{W_B}{T_{gB}}$$

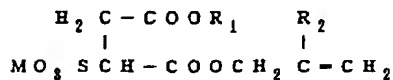
T_g : 共重合体のガラス転移温度
 W_A : A成分の重量分率
 W_B : B成分の重量分率
 T_{gA} : A成分のガラス転移温度

(1) 一般式

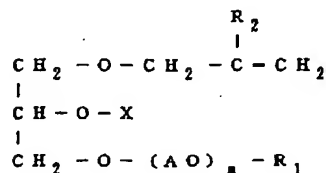


(但し、R₁は置換基を有していてもよい炭化水素基を、R₂は水素またはメチル基を、MはNaまたはNH₄を示す、以下同じ。)

(2) 一般式 2



(3) 一般式 3



(但し、Aは炭素数2~4のアルキレン基であり、

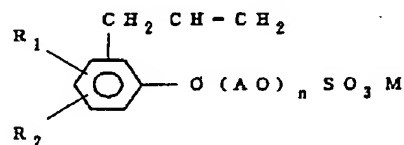
T_{gB} : B成分のガラス転移温度

本発明の(メタ)アクリル酸アルキルエステル共重合体は、この式によって求められるガラス転移温度が20℃以上である必要がある。20℃以下では防錆力が劣り、ガラス転移温度が20℃以上好ましくは30℃以上であることが、防錆力を発現する上で好適である。またガラス転移温度が高い場合には室温乾燥では均一な皮膜を形成しないことがあるが、当業界でよく知られている造膜助剤の添加、高温乾燥あるいはこれらの手段の併用等により金属素材表面上に均一な皮膜を形成することが可能であり、防錆性能を始めとする諸性能も十分発現することができる。

次に本発明で用いられる反応性乳化剤としては乳化重合により平均粒子径が200nm以下の粒子を形成でき、かつその化学構造中にビニル基、アリル基、メタクリル基などの重合性反応基をもった乳化剤であればよいが、特に好ましい反応性乳化剤としては以下の一般式をもったものがあげられる。

mは0~100の数であり、Xは水素、またはノニオンまたはアニオン系の親水基である。)

(4) 一般式 4



(但し、R₁は炭素数4~18のアルキル基、アルケニル基、もしくはアラルキル基、R₂は水素または炭素数4~18のアルキル基、アルケニル基、もしくはアラルキル基、Aは炭素数2~4のアルキレン基、もしくは置換アルキレン基、nは2~200の整数であり、Mはアルカリ金属原子、NH₄、アルカノールアミン残基である。)

以上の構造式をもった反応性乳化剤は本発明の目的が生成した水分散性樹脂の平均粒子径が200nm以下のものを得ることであることから、イオン性はアニオンであることが望ましい。

特開平3-76765(4)

公知のアニオン性、ノニオン性およびカチオン性乳化剤も必要に応じて併用してよいが、生成水分散性樹脂の平均粒子径は200nm以下になるように配慮すべきである。

水分散性樹脂の平均粒子径が200nmを越えて大きい場合、その水分散性樹脂組成物をベヒクルとした防錆塗料は平滑性、光沢等の性能が劣り、又基材表面の微細な凹凸部に十分に浸漬することができず密着性が劣ることがあって本発明の目的を達することができない。

重合開始剤としては過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩、過酸化水素ベンゾイルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、tert-ブチルハイドロパーオキシドなどの過酸化物、アゾビスイソブチロニトリルなどが一般的に用いられるが、特に水溶性開始剤および水溶性のレドックス型開始剤系が好適である。

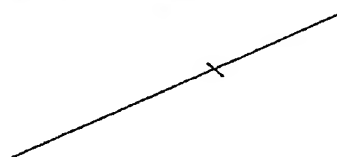
本発明における水分散性樹脂組成物を得るにあたっては前記モノマー類を前記反応性乳化剤と開始剤との存在下で従来公知の乳化重合方法をそ

のまま使用することができる。例えば前記モノマー類の0.1~1.0重量%に相当する開始剤および0.3~8.0重量%に相当する反応性乳化剤の存在下でモノマー類の重合を行い、固型分濃度が通常40~80重量%の水分散性樹脂組成物を得る。

本発明の水分散性樹脂組成物は前記したようにガラス転移温度が20℃以上、不飽和カルボン酸を固型分中0.1~10重量%含み、反応性乳化剤の存在下で乳化重合して得られる平均粒子径が200nm以下の水分散性樹脂組成物であるが必要に応じてこの種の水分散性樹脂組成物に慣用されている成膜助剤、分散剤、防腐剤、消泡剤、防曇剤等の補助添加剤を添加することができる。

(5) 実施例

次に実施例により本発明を詳細に説明する。



① 塗料処方

水分散性樹脂組成物(濃度40%)	70.0重量部
水	8.0
アンモニア水	1.3
デキサノール	(注 1) 2.3
ブチルセロソルフ	3.5
メタノール	2.3
アデカネートUH-420	(注 2) 0.15
ビスサーフ1400	(注 3) 0.15
水	8.0
SAブラックSBB-167	(注 4) 2.9
粘調水	(注 5) 0.5

(注 1) イーストマンコダック社製造農助剤

(注 2) 旭電化工業株式会社製増粘剤

(注 3) 花王株式会社製増粘剤

(注 4) 御国色業株式会社製カーボン・ブラック分散物

(注 5) 塗料粘度が210cps(30℃B.L型粘度計80rpm)前後になるように粘調水を添加する。

② 塗料物性の評価方法

(A) 光沢

塗料を冷間圧延銅板ブライト(SPCC-B70×150×0.8mm)に口径2.0mmのスプレーガンを用い、スプレー圧2kg/cm²で塗膜厚20~30μmとなるように吹き付け、特別の注意書きがない限り、20℃、65%RHの条件下で24時間乾燥させて得られた塗板の塗面の80°グロス度をスガ試験機株式会社製デジタル変角光沢計UGV-4Dを用いて測定した。

(B) 耐水性

(A)光沢の項で述べたと同様の手続きで作製した塗板につき、塗面以外の部分をパラフィンでシールした後、20℃の水に24時間浸漬し、塗面の白化、ブリストーの状態等の外観を目視判定した。

(C) 耐塩水噴霧性

(A)光沢の項で述べたと同様の手続きで作製した塗板につき、塗面以外の部分をパラフィンでシールした後クロスカットを入れJIS Z-2371に準じて5%食塩水を噴霧する。48時間塩水を噴霧し

た後の外観を目視判定した。

(D) タ レ

塗料をJIS G-3303 (S T E) に規定されたブリキ板(0.3×200×300mm)に口径2.0mmのスプレーガンを用いてスプレー圧2.0kg/cm²で塗膜厚20~30μmとなるように吹きつけ20℃、85%RHの条件下に垂直に保持して塗膜のクレ状態を目視判定した。

(E) 水分散性樹脂の粒子径

乳化重合して得られた水分散性樹脂組成物の平均粒子径は、大塚電子機製DYNAMIC LIGHT SCATTERING SPECTROPHOTOMETER DLS-700を用いて測定した。

実施例 1

温度計、攪拌棒、還流冷却器および滴下ロートを備えた反応容器に一般式2で示される反応性乳化剤(エレミノールJS-2 三洋化成工業製)4.19重量部と水117.1重量部を加え温度を75℃に昇温する。一方、水221重量部に一般式2で示される反応性乳化剤(エレミノールJS-2 三洋

化成工業製)8.0重量部とエチレンオキシドの付加モル数が30のポリオキシエチレンニルフェニルエーテル(HLB 16)7重量部とを加えて溶解し、これにメチルメタクリレート300.77重量部、2-エチルヘキシルアクリレート111.25重量部、メタクリル酸28.81重量部の混合モノマー440.89重量部を添加、攪拌しよく乳化しこれを滴下ロートに入れる。次にこの乳化液のうち33.73重量部を反応器に移し重合開始剤として10重量%の過硫酸カリウム水溶液8.5重量部を加えて80℃に昇温してから10分保持した後、残りの乳化液と3重量%の過硫酸カリウム水溶液50.0重量部とを3時間かけて均一滴下する。滴下終了後80℃で1時間熟成反応を行った後室温に冷却し、アンモニア水5重量部加えて中和し、所期の水分散性樹脂組成物を得た。

実施例 2

モノマーとしてメチルメタクリレート300.77重量部のかわりにスチレン300.77重量部とした以外はすべて実施例1と同様にして乳化重合を行い所

期の水分散性樹脂組成物を得た。

実施例 3

乳化剤として一般式2で示される反応性乳化剤のかわりに、一般式3で示す反応性乳化剤を用いる以外はすべて実施例1と同様にして乳化重合を行い、所期の水分散性樹脂組成物を得た。

実施例 4

モノマーとしてメチルメタクリレート300.77重量部のかわりに282.85重量部、2エチレンヘキシル111.25重量部のかわりにブチルアクリレートを129.37重量部用いる以外はすべて実施例1と同様に乳化重合を行い、所期の水分散性樹脂組成物を得た。

実施例 5

乳化剤として一般式2で示される反応性乳化剤のかわりに、一般式4で示す反応性乳化剤を用いる以外はすべて実施例1と同様にして乳化重合を行い、所期の水分散性樹脂組成物を得た。

実施例 6

乳化剤として一般式2で示される反応性乳化剤

のかわりに、一般式1で示す反応性乳化剤を用いる以外はすべて実施例1と同様にして乳化重合を行い、所期の水分散性樹脂組成物を得た。

実施例 7

モノマーとしてメチルメタクリレート300.77重量部のところを354.75重量部、2エチルヘキシルアクリレート111.25重量部のところを57.27重量部とする以外はすべて実施例1と同様にして乳化重合を行い、所期の水分散性樹脂組成物を得た。

この水分散性樹脂組成物の重量分率法によるガラス転移温度は85℃と高いので先に示した塗料処方による塗料をスプレーガンで吹きつけ、80℃の熱風循環式乾燥機中に20分間放置して乾燥し塗板を作製した。

比較例 1

乳化剤として一般式2で示される反応性乳化剤のかわりに通常の非反応性乳化剤ポリオキシエチレンアルキルサルフェートアンモニウム塩を用いる他はすべて実施例1と同様にして乳化重合を行い所期の水分散性樹脂組成物を得た。

比較例 2

モノマーとしてメチルメタクリレート300.77重量部、2-エチルヘキシルアクリレート111.25重量部のかわりにメチルメタクリレート208.01重量部、2-エチルヘキシルアクリレート208.01重量部とする以外はすべて実施例1と同様にして乳化重合を行い所期の水分散性樹脂組成物を得た。

比較例 3

メタクリル酸28.87重量部のかわりに、メタクリル酸1.4重量部、メチルメタクリレート300.77重量部とし冷却後添加するアンモニア水5重量部のかわりにアンモニア水3重量部とした以外は実施例1と同様にして乳化重合を行い、所期の水分散性樹脂組成物を得た。

比較例 4

メタクリル酸28.87重量部のかわりにメタクリル酸57.34重量部とし、冷却後添加するアンモニア水5重量部のかわりにアンモニア水10重量部とする以外は実施例1と同様にして乳化重合を行い、所期の水分散性樹脂組成物を得た。

比較例 5

実施例1に述べた反応装置に水317.1重量部を仕込み、温度を80℃に昇温する。一方水221重量部に一般式2で示される反応性乳化剤6.0重量部とエチレンオキシドの付加モル数が30のポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル(HLB18)7.0重量部とを加えて溶解し、これにメチルメタクリレート300.77重量部、2-エチルヘキシルアクリレート111.25重量部、メタクリル酸28.87重量部の混合モノマー440.89重量部を添加攪拌しよく乳化し、これを滴下ロートに加えた。一方、3重量%の過硫酸カリウム水溶液50.0重量部を別の滴下ロートに加えた。これら乳化物と過硫酸カリウム水溶液を3時間かけて均一滴下し、滴下終了後80℃で1時間熱成反応を行った後、室温に冷却し、アンモニア水5重量部加えて中和して所期の水分散性樹脂組成物を得た。

以上の反応処方及び得られた水分散性樹脂組成物の塗料物性をまとめて第1表に示す。

第 1 表

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
水	317.1	317.1	317.1	317.1	317.1	317.1	317.1	317.1	317.1	317.1	317.1	317.1
反 応 性 乳 化 剤	4.19	4.19	4.19	4.19	4.19	4.19	4.19	4.19	4.19	4.19	4.19	
(構 造 式)	(2)	(2)	(1)	(2)	(4)	(1)	(2)	ポリオキシエチレン アルキルサルフェート	(2)			
水	221.0	221.0	221.0	221.0	221.0	221.0	221.0	221.0	221.0	221.0	221.0	221.0
反 応 性 乳 化 剤	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
(構 造 式)	(2)	(2)	(1)	(2)	(4)	(1)	(2)	ポリオキシエチレン アルキルサルフェート	(2)			
ポリオキシエチレン ノニルフェニルエーテル	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
メチルメタクリレート	300.77		300.77	282.65	300.77	300.77	354.75	300.77	208.01	300.77	300.77	300.77
ス テ レ ン		300.77										
2-エチルヘキシルアクリレート	111.25	111.25	111.25		111.25	111.25	57.27	111.25	208.01	111.25	111.25	111.25
ブチルアクリレート				129.27								
メ タ ク リ ル 酸	28.87 (8.7%)	28.87	28.87	28.87	28.87	28.87	28.87	28.87	28.87	6.95 (0.03%)	57.34 (11.7%)	28.87
10%過硫酸カリウム水溶液	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	
3%過硫酸カリウム水溶液	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
ア ン モ ニ ア 水	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	1.0	10.0	5.0
固 型 分 量	482.23	—	—	—	—	—	—	—	—	452.98	482.9	
全 体 量	1059.48	—	—	—	—	—	—	—	—	1043.14	1053.13	1046.79
重量分率法によるガラス転移温度(℃)	35	35	35	38	35	35	35	35	—7	35	35	35
平均粒子径 (nm)	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	300
光 沢 (60°グロス)	88	89	88	88	88	89	87	88	87	87	87	65
耐 水 性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	塗膜剥離	白 化
耐 塩 水 噴 霧 性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×
テ	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○

評価基準 ○良好 △普通 ×不良

(6) 発明の効果

本発明の防錆塗料用水分散性樹脂組成物は、粒子径が極めて小さくしかもエマルジョン粒子に乳化剤が結合しているので、光沢、耐水性、耐塩水噴霧性及びタレ等に優れ、防錆塗料用ベヒクルとして極めて有用である。

特許出願人 昭和 高 分 子 株 式 会 社

代 理 人 弁 理 士 矢 口 平